

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 132 521 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.09.2001 Patentblatt 2001/37

(51) Int Cl.7: **D21H 19/58**

(21) Anmeldenummer: **01101425.5**

(22) Anmeldetag: **23.01.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **23.02.2000 DE 10008276**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schmidt-Thümmes, Jürgen, Dr.**
67141 Neuhausen (DE)
• **Wirth, Thomas, Dr.**
67251 Freinsheim (DE)
• **Kirsch, Stefan, Dr.**
55262 Heidesheim (DE)

(54) **Papierstreichmassen auf Basis von gering vernetzten Bindemitteln**

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind

Papierstreichmassen, welche als Bindemittel ein gering vernetztes Copolymerisat enthalten.

EP 1 132 521 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Papierstreichmassen, enthaltend als Bindemittel ein Copolymerisat, aufgebaut aus

45 bis 74,8 Gew.-%	wenigstens eines Monomeren, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur < 20°C aufweist (Monomere A),
25 bis 54,8 Gew.-%	wenigstens eines Monomeren, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur > 50°C aufweist (Monomere B),
0,001 bis 1,0 Gew.-%	wenigstens eines vernetzend wirkenden Monomeren mit wenigstens zwei nichtkonjugierten Vinylgruppen (Monomere C), und optional
0 bis 10 Gew.-%	wenigstens eines säuregruppenhaltigen Monomeren (Monomere D) sowie
0 bis 10 Gew.-%	wenigstens eines weiteren Monomeren (Monomere E).

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung Papiere, welche mit diesen Papierstreichmassen beschichtet sind und Verfahren zum Bedrucken dieser Papiere.

[0003] Papierstreichmassen bestehen im wesentlichen aus einem polymeren Bindemittel und einem weißen Pigment. Durch die Beschichtung mit Papierstreichmassen erhalten Rohpapiere eine glatte, weiße Oberfläche. Insbesondere sollen Papierstreichmassen eine Verbesserung der Bedruckbarkeit bewirken.

[0004] Bei den in Papierstreichmassen verwendeten Bindemitteln handelt es sich üblicherweise um Acrylat- oder Styrol/Butadiencopolymere. Entsprechende Papierstreichmassen sind beispielsweise in der WO 97/00776 beschrieben.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Papierstreichmassen mit verbesserten Eigenschaften oder alternative Papierstreichmassen mit neuer Rohstoffbasis zur Verfügung zu stellen.

[0006] Demgemäß werden Papierstreichmassen, enthaltend als Bindemittel ein Copolymerisat, aufgebaut aus

45 bis 74,8 Gew.-%	wenigstens eines Monomeren, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur < 20°C aufweist (Monomere A),
25 bis 54,8 Gew.-%	wenigstens eines Monomeren, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur > 50°C aufweist (Monomere B),
0,001 bis 1,0 Gew.-%	wenigstens eines vernetzend wirkenden Monomeren mit wenigstens zwei nichtkonjugierten Vinylgruppen (Monomere C), und optional
0 bis 10 Gew.-%	wenigstens eines säuregruppenhaltigen Monomeren (Monomere D) sowie
0 bis 10 Gew.-%	wenigstens eines weiteren Monomeren (Monomere E),

zur Verfügung gestellt.

[0007] Mit der Glasübergangstemperatur (T_g), ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, Seite 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min, midpoint-Messung, DIN 53765). Die T_g -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Weinheim, 1992, 5. Auflage, Vol. A21, S. 169 aufgeführt; weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York, 1966, 2nd Ed., J. Wiley, New York, 1975, und 3rd Ed., J. Wiley, New York, 1989.

[0008] Unter C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen versteht man im folgenden lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 10-Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, tert.-Pentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl. Mit C_5 - bis C_{10} -Cycloalkylgruppen sind vorzugs-

weise Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppen gemeint, die gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 C₁- bis C₄-Alkylgruppen substituiert sind.

[0009] Erfindungsgemäß wird als Bindemittel ein Copolymerisat verwendet, das zu 45 bis 74,8 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Copolymerisat, wenigstens ein Monomer A in einpolymerisierter Form enthält. Entsprechend wird das Copolymerisat durch Polymerisation einer Monomerenmischung erhalten, die das wenigstens eine Monomer A zu 45 bis 74,8 Gew.-%, vorzugsweise zu 50 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomerenmischung, enthält. An dieser Stelle sei festgehalten, daß die in der Beschreibung genannten prozentualen Mengengehalte der im Copolymerisat einpolymerisierten Monomeren A bis E generell den Mengengehalten dieser Monomeren in der zu polymerisierenden Monomerenmischung entsprechen sollen und umgekehrt.

[0010] Geeignete Monomere A sind vorzugsweise Vinyl ether von C₃- bis C₁₀-Alkanolen, verzweigte und unverzweigte C₃- bis C₁₀-Olefine, C₁- bis C₁₀-Alkylacrylate, C₅- bis C₁₀-Alkylmethacrylate, C₅- bis C₁₀-Cycloalkylacrylate und -methacrylate, C₁- bis C₁₀-Dialkylmaleinate und/oder C₁- bis C₁₀-Dialkylfumarate. Besonders bevorzugt sind solche Monomere A, deren Homopolymerisate T_g-Werte < 0°C aufweisen. Insbesondere bevorzugt als Monomere A sind Ethylacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, sec-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Di-n-butylmaleinat und/oder Di-n-butylfumarat oder deren Mischungen.

[0011] Geeignete Monomere B sind vinylaromatische Monomere, C₁- bis C₄-Alkylmethacrylate und/oder α,β -ungesättigte Carbonsäurenitrile oder Carbonsäuredinitrile. Sie werden in Mengen von 25 bis 54,8 Gew.-% und vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomerenmischung, zur Polymerisation eingesetzt. Demnach ist das erfindungsgemäß verwendete Copolymerisat zu 25 bis 54,8 Gew.-% und vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-% aus wenigstens einem Monomeren B in einpolymerisierter Form aufgebaut. Unter vinylaromatischen Monomeren versteht man insbesondere Derivate des Styrols oder des α -Methylstyrols, in denen die Phenylkerne gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 C₁- bis C₄-Alkylgruppen, Chlor und/oder Methoxygruppen substituiert sind. Bevorzugt sind solche Monomere B, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur > 80°C aufweisen. Besonders bevorzugte Monomere B sind Styrol, α -Methylstyrol, o- oder p-Vinylnitrobenzol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäuredinitril, Fumarsäuredinitril oder deren Mischungen.

[0012] Das wenigstens eine Monomere C wird in der Monomerenmischung, bezogen auf deren Gesamtmenge, zu 0,001 bis 1 Gew.-% eingesetzt. Dementsprechend ist das Copolymerisat zu 0,001 bis 1 Gew.-% aus wenigstens einem Monomeren C in einpolymerisierter Form aufgebaut. Bevorzugt enthält das Copolymerisat zu 0,001 bis 0,5 Gew.-% oder 0,001 bis 0,1 Gew.-% an Monomeren C einpolymerisiert. Das Copolymerisat enthält häufig zu $\geq 0,001$ Gew.-%, $\geq 0,002$ Gew.-%, $\geq 0,003$ Gew.-%, $\geq 0,004$ Gew.-%, $\geq 0,005$ Gew.-%, $\geq 0,006$ Gew.-%, $\geq 0,007$ Gew.-%, $\geq 0,008$ Gew.-%, $\geq 0,009$ Gew.-%, $\geq 0,01$ Gew.-%, $\geq 0,02$ Gew.-%, $\geq 0,03$ Gew.-%, $\geq 0,04$ Gew.-%, $\geq 0,05$ Gew.-%, $\geq 0,06$ Gew.-%, $\geq 0,07$ Gew.-%, $\geq 0,08$ Gew.-%, $\geq 0,09$ Gew.-%, $\geq 0,1$ Gew.-%, $\geq 0,2$ Gew.-%, $\geq 0,3$ Gew.-%, $\geq 0,4$ Gew.-%, $\geq 0,5$ Gew.-%, $\geq 0,6$ Gew.-%, $\geq 0,7$ Gew.-%, $\geq 0,8$ Gew.-%, $\geq 0,9$ Gew.-% und 1 Gew.-% oder zu < 1 Gew.-%, $\leq 0,9$ Gew.-%, $\leq 0,8$ Gew.-%, $\leq 0,7$ Gew.-%, $\leq 0,6$ Gew.-%, $\leq 0,5$ Gew.-%, $\leq 0,4$ Gew.-%, $\leq 0,3$ Gew.-%, $\leq 0,2$ Gew.-%, $\leq 0,1$ Gew.-%, $\leq 0,09$ Gew.-%, $\leq 0,08$ Gew.-%, $\leq 0,07$ Gew.-%, $\leq 0,06$ Gew.-%, $\leq 0,05$ Gew.-%, und alle Werte dazwischen, wenigstens ein Monomer C in einpolymerisierter Form. Als wenigstens ein Monomer C eignen sich Monomere mit wenigstens zwei nicht konjugierten ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen. Beispiele hierfür sind zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylat und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat.

[0013] Optional kann das Copolymerisat durch Polymerisation einer Monomerenmischung erhalten werden, die bis zu 10 Gew.-% oder 0,1 bis 7 Gew.-% oder 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Monomerengesamtmenge, wenigstens eines Monomeren D enthält. Demnach kann das Copolymerisat bis zu 10 Gew.-% oder 0,1 bis 7 Gew.-% oder 0,5 bis 5 Gew.-% wenigstens ein Monomer D in einpolymerisierter Form enthalten. Günstig ist es, wenn das Copolymerisat 1 bis 4 Gew.-% an Monomeren D in einpolymerisierter Form enthält. Bei den Monomeren D handelt es sich um ethylenisch ungesättigte Monomere, die anionische Gruppen bilden können. Bei diesen Gruppen handelt es sich vorzugsweise um Carboxylat-, Phosphonat- oder Sulfonatgruppen, insbesondere jedoch um Carboxylatgruppen. Besonders bevorzugte Monomere D sind monoethylenisch ungesättigte Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, wie Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylbenzolsulfonsäure, Acrylamidoethansulfonsäure, Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Sulfoethylacrylat, 2-Sulfoethylmethacrylat, 3-Sulfopropylacrylat, 3-Sulfopropylmethacrylat sowie α,β -ethylenisch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren, α,β -ethylenisch ungesättigte C₄- bis C₆-Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Ita-

consäure und Itaconsäureanhydrid sowie die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der genannten Monomere, insbesondere deren Natriumsalze.

[0014] Die Monomerenmischung kann optional ebenfalls bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf ihre Gesamtmenge, wenigstens ein Monomer E enthalten. Demnach enthält das Copolymerisat optional bis zu 10 Gew.-% an wenigstens einem Monomeren E in einpolymerisierter Form. Der Gehalt an im Copolymerisat einpolymerisiertem Monomer E kann aber auch 0,1 bis 8 Gew.-%, 0,2 bis 4 Gew.-% aber auch 0,5 bis 2 Gew.-% oder 0,5 bis 1,5 Gew.-% betragen. Geeignete Monomere E sind Monomere mit konjugierten Vinylgruppen, wie beispielsweise 1,3-Butadien oder Isopren sowie radikalisch polymerisierbare Monomere mit mindestens einer Epoxygruppe, wie beispielsweise Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat, N-Alkylolgruppe, wie beispielsweise N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid, N-Alkylolxygruppe, wie beispielsweise N-(Methoxymethyl)acrylamid und N-(Methoxymethyl)methacrylamid sowie Diacetonacrylamid, 2-(1-Aziridinyl)ethylmethacrylat und weiterhin Amide α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - bis C_6 -Carbonsäuren, n-Hydroxy- C_2 - C_6 -alkylester α,β -ethylenisch ungesättigter C_3 - bis C_6 -Carbonsäuren und/oder N-Vinylactamen, wie beispielsweise Methacrylsäure- und Acrylsäure- C_1 - C_6 -hydroxyalkylester, wie 2-Hydroxyethyl-, 3-Hydroxypropyl- oder 4-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat, sowie Acrylamid und Methacrylamid. Geeignete Monomere E sind auch Monomere mit $SiR^1R^2R^3$ -Gruppen, in denen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder -Alkoxygruppen bedeuten, wie Vinyltrialkoxysilane, beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, oder Acryloxy- und Methacryloxyasilane, beispielsweise γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan und β -Methacryloxyethyltrimethylsilan. Bevorzugt enthält das Copolymerisat kein Monomer E in einpolymerisierter Form.

[0015] Die Monomeren können vorzugsweise radikalisch oder soweit möglich auch anionisch bzw. kationisch polymerisiert werden. Sowohl die radikalische als auch die ionische Polymerisation sind als übliche Polymerisationsmethoden dem Fachmann bekannt.

[0016] Die radikalische Polymerisation kann beispielsweise in Lösung, z.B. in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel (Lösungspolymerisation), in wässriger Dispersion (Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation) oder in Masse, d.h. im wesentlichen in Abwesenheit von Wasser oder organischen Lösungsmitteln (Massepolymerisation) durchgeführt werden.

[0017] Das erfindungsgemäß verwendete Copolymerisat wird vorteilhaft durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation hergestellt.

[0018] Die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation kann beispielsweise diskontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatices, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder halbkontinuierlich bevorzugt unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches, oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden. Ebenso kann die Polymerisation stufenweise durchgeführt werden, wobei sich die Monomerzusammensetzung der einzelnen Stufen unterscheiden.

[0019] Die Monomeren können bei der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation wie üblich in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators und eines Emulgators polymerisiert werden.

[0020] Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid, wasserlösliche Azoverbindungen, wie beispielsweise 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(aminodipropyl)dihydrochlorid oder auch Redoxinitiatoren, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid/Ascorbinsäure. Die Initiatoren werden häufig in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren A bis E, eingesetzt.

[0021] Als Emulgatoren eignen sich beispielsweise Alkalisalze von längerkettigen Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, alkylierten Arylsulfonaten oder alkylierten Bisphenylethersulfonate. Desweiteren kommen als Emulgatoren Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit Fettalkoholen oder -säuren oder Phenolen, bzw. Alkylphenolen und deren sulfatierten Derivate in Betracht. Emulgatoren werden häufig in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren A bis E, eingesetzt.

[0022] Zusätzlich zu Emulgatoren oder alternativ dazu können auch natürliche und/oder synthetische Schutzkolloide, wie beispielsweise Stärke, Casein, Gelatine, Alginate, Hydroxycellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose oder Polyvinylalkohole zum Einsatz kommen.

[0023] Im Falle von wässrigen Sekundärdispersionen wird das Copolymerisat zunächst durch Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel hergestellt und dann das Lösungspolymerisat mit oder ohne Emulgator in Wasser dispergiert. Das organische Lösungsmittel kann dann abdestilliert werden. Die Herstellung von wässrigen Sekundärdispersionen ist dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der DE-A 37 20 860 beschrieben.

[0024] Zur Einstellung des Molekulargewichts der Copolymerisate können bei der Polymerisation sogenannte Regler in Mengen von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zur Polymerisation verwendeten Monomeren A bis E, eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Thiolgruppen enthaltende Verbindungen, wie beispielsweise Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thioglyzerin, Thioglykolsäureethylester, Thioglykolsäuremethylester und tert.-Dodecylmercaptan sowie Trichlorbrommethan und Alkylalkohole.

[0025] Polymerisationsdruck und Polymerisationstemperatur sind von untergeordneter Bedeutung. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20 und 200°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 50 bis 120°C und be-

sonders bevorzugt zwischen 60 und 90°C. Vorteilhaft wird die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation bei Atmosphärendruck (1 bar absolut) unter Inertgasatmosphäre, wie beispielsweise unter Stickstoff oder Argon durchgeführt.

[0026] Im Anschluß an die eigentliche Polymerisationsreaktion ist es in der Regel erforderlich, Geruchsträger, wie Restmonomeren und andere organische flüchtige Bestandteile aus der erfindungsgemäß verwendeten wässrigen Polymerisatdispersion zu entfernen. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inerten Gas erreicht werden. Die Absenkung der Restmonomere kann weiterhin chemisch durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, wie sie z.B. in der DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 sowie in der DE-A 44 35 422 aufgeführt sind, vor, während oder nach der destillativen Behandlung erfolgen. Als Oxidationsmittel zur redoxinitiierten Nachpolymerisation eignen sich insbesondere Wasserstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder Alkaliperoxodisulfate. Geeignete Reduktionsmittel sind Natriumdisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Natriumhydroxymethansulfonat, Formamidinsulfinsäure, Acetonbisulfit (= Natriumhydrogensulfit-Additionsprodukt an Aceton), Ascorbinsäure bzw. reduzierend wirkende Zuckerverbindungen. Die Nachpolymerisation mit dem Redoxinitiatorsystem wird im Temperaturbereich von 10 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 90°C durchgeführt. Die Redoxpartner können der wässrigen Polymerisatdispersion unabhängig voneinander vollständig, portionsweise bzw. kontinuierlich über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 4 Stunden zugegeben werden. Zur Verbesserung der Nachpolymerisationswirkung der Redoxinitiatorsysteme können der Dispersion auch lösliche Salze von Metallen wechselnder Wertigkeit, wie Eisen, Kupfer oder Vanadiumsalze, zugesetzt werden. Häufig werden auch Komplexbildner zugegeben, die die Metallsalze unter den Reaktionsbedingungen in Lösung halten.

[0027] Darüber hinaus können die wässrigen Copolymerisatdispersionen übliche Hilfsstoffe, wie Alkalihydroxid, Ammoniak oder Ethanolamin als Neutralisationsmittel, Siliconverbindungen als Entschäumer, Biozide sowie Siliconöle oder Wachse zur Absenkung der Klebrigkeit enthalten.

[0028] Der Feststoffgehalt der erhaltenen wässrigen Copolymerisatdispersion beträgt vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 45 bis 75 Gew.-%.

[0029] Der über quasielastische Lichtstreuung (ISO-Norm 13 321) ermittelte zahlenmittlere Teilchendurchmesser der in den wässrigen Polymerisatdispersionen enthaltenen Polymerisatteilchen liegt vorzugsweise im Bereich von 50 bis 300 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 200 nm. Die Polymerisatteilchen weisen in der Regel eine monomodale Teilchengrößenverteilung auf.

[0030] Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich, diskontinuierlich als Batch-Verfahren oder vorzugsweise halbkontinuierlich im Zulaufverfahren durchgeführt werden. Im letzteren Fall kann ein Teil der Monomeren A bis E im Polymerisationsgefäß vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und der Rest der Monomeren kontinuierlich zugeführt werden.

[0031] Als Lösungsmittel für die radikalische Lösungspolymerisation kann beispielsweise Wasser, Alkohole, wie beispielsweise iso-Propanol oder iso-Butanol, Aromaten, wie beispielsweise Toluol oder Xylol, Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone, wie beispielsweise Aceton oder Cyclohexanon sowie Ester, wie beispielsweise Ethylacetat oder n-Butylacetat verwendet werden.

[0032] Als bevorzugte Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butyl-2-ethylhexanoat, tert.-Amyl-2-ethylhexylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Methylethylketonperoxid, 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(2,3-dimethylbutyronitril) zu nennen.

[0033] Bei der Massepolymerisation wird im allgemeinen ein Teil des Polymerisationsansatzes aus Monomeren und Radikalinitiatoren vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und anschließend der Rest kontinuierlich zugeführt.

[0034] Bevorzugt wird das Copolymerisat jedoch durch eine radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation hergestellt und in Form seiner wässrigen Copolymerisatdispersion eingesetzt.

[0035] Die Glasübergangstemperatur des Copolymerisats beträgt üblicherweise -40 bis +50°C, bevorzugt 0 bis +30°C und besonders bevorzugt +5 bis +15°C.

[0036] Die Papierstreichmassen enthalten das Copolymerisat als Bindemittel vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentmenge (fest/fest).

[0037] Üblicherweise stellen die Pigmente die Hauptkomponente der Papierstreichmassen dar. Häufig verwendete Pigmente sind beispielsweise natürliches oder präzipitiertes Calciumcarbonat, Kaolin, calcinierter oder aggregierter Clay, Talkum, Gips, Titandioxid, Zinkoxid, Bariumsulfat und Satinweiß. Zusammen mit einem oder mehreren dieser anorganischen Pigmente können auch Kunststoffpigmente eingesetzt werden.

[0038] Weiterhin können die Papierstreichmassen übliche Dispergiemittel enthalten. Geeignete Dispergiemittel sind beispielsweise Polyanionen, beispielsweise von Polyphosphorsäuren oder von Polyacrylsäuren (Polysalze), welche üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentmenge, enthalten sind.

[0039] Außerdem können die Papierstreichmassen sogenannte "Cobinder" enthalten. Als natürliche Cobinder seien

EP 1 132 521 A2

Stärke, Casein, Gelatine und Alginat, als modifizierte Naturprodukte Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose und Carboxymethylcellulose sowie kationisch modifizierte Stärke erwähnt. Es können aber auch übliche synthetische Cobinder, beispielsweise auf Vinylacetat- oder Acrylatbasis, verwendet werden. Die Cobindermenge beträgt üblicherweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Pigmentmenge.

[0040] Zur Herstellung der Papierstreichmasse werden die Bestandteile in bekannter Weise gemischt, wobei das Copolymerisat im allgemeinen in Form einer wässrigen Dispersion verwendet wird.

[0041] Der Gehalt an Wasser in der Papierstreichmasse wird üblicherweise auf 40 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Feststoffe der Papierstreichmasse, eingestellt.

[0042] Die Papierstreichmasse kann nach üblichen Verfahren auf die zu beschichtenden Papiere aufgebracht werden (vgl. Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, VCH Weinheim, 1979, 4. Auflage, Bd. 17, Seiten 603 bis 609).

[0043] Als zu beschichtende Papiere kommen Papiere unterschiedlichster Dicken, auch Karton u.ä. in Betracht.

[0044] Die Papiere sind vorzugsweise mit 2 bis 50 g/m² der Papierstreichmasse (trocken gerechnet) beschichtet.

[0045] Die mit den erfindungsgemäßen Papierstreichmassen beschichteten Papiere zeigen eine gute Bedruckbarkeit. Die Papiere sind insbesondere auf für Offsetdruck-, Tiefdruck- oder Flexodruckverfahren geeignet.

Beispiele

Analytik

[0046] Der zahlenmittlere Teilchendurchmesser der Polymerisatteilchen wurde durch dynamische Lichtstreuung an einer 0,005 bis 0,01 gewichtsprozentigen wässrigen Dispersion bei 23°C mittels eines Autosizer IIC der Fa. Malvern Instruments, England, ermittelt. Angegeben wird der mittlere Durchmesser der Kumulantenauswertung (cumulant z-average) der gemessenen Autokorrelationsfunktion (ISO-Norm 13 321).

[0047] Die Feststoffgehalte wurden bestimmt, indem eine aliquote Menge 6 Stunden bei 140°C in einem Trockenschrank getrocknet wurde. Es wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt. Der in den jeweiligen Beispielen angegebene Wert stellt den Mittelwert der beiden Meßergebnisse dar.

1. Synthese der Copolymerisate durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation

[0048] Allgemeine Herstellvorschrift für die Beispiele 1 bis 7 sowie das Vergleichsbeispiel.

[0049] In einem 4 l-Polymerisationsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler wurden

498 g	entionisiertes Wasser und
40 g	einer wässrigen Polystyrolsaatlatex (Polymerisatfeststoffgehalt 33 Gew.-%, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser 30 nm) sowie
90 g	von Zulauf I

vorgelegt und unter Rühren und Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt. Nach Erreichen einer Innentemperatur von 60°C wurden 9 g von Zulauf II zugegeben. Bei Erreichen der Innentemperatur von 70°C wurden unter Rühren und Beibehaltung der Reaktionstemperatur, gleichzeitig beginnend, die Reste von Zulauf I und Zulauf II innerhalb von 2 Stunden dem Polymerisationsansatz über zwei separate Zuläufe kontinuierlich zudosiert. Nach dem Ende beider Zuläufe ließ man noch 15 Minuten bei Reaktionstemperatur nachreagieren. Daran anschließend dosierte man, gleichzeitig beginnend, während 2 Stunden über zwei separate Zuläufe kontinuierlich 24 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von tert.-Butylhydroperoxid sowie 34 g einer 12 gew.-%igen wässrigen Lösung von Acetonbisulfit (= Additionsprodukt von Natriumhydrogensulfit an Aceton) zu. Anschließend kühlte man den Reaktionsansatz auf Raumtemperatur ab, stellte mit einer 10 gew.-%igen wässrigen Lösung von Ammoniak einen pH-Wert von 8,4 ein und filtrierte durch einen Metallfilter mit 250 µm Maschenweite. Eine Zusammenstellung der Verfahrensparameter sowie die Charakterisierung der erhaltenen Copolymerisate hinsichtlich Feststoffgehalt FG und zahlenmittlerer Teilchendurchmesser D_n findet sich in Tabelle 1.

Zulauf I:	
448 g	entionisiertes Wasser
40 g	einer 15 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat
18,7 g	einer 45 gew.-%igen wässrigen Lösung vom Dowfax® 2A1 (Marke der Dow Chemical Company)
660 g	n-Butylacrylat (Monomer A)

(fortgesetzt)

Zulauf I:	
504 g	Styrol (Monomer B)
x g	Monomer C
36 g	Acrylsäure (Monomer D)

Zulauf II:	
4,7 g	Natriumperoxodisulfat
62,2 g	entionisiertes Wasser

Tabelle 1

Zusammenfassende Darstellung der Beispiele 1 bis 7 sowie des Vergleichsbeispiels				
Beispiel	Monomer C	Menge x [g]	FG[Gew.-%]	D _n [nm]
Vergleich -		-	51,4	145
1	1,4-Butandioldiacrylat	0,2	51,0	150
2	1,4-Butandioldiacrylat	0,4	50,8	146
3	1,4-Butandioldiacrylat	0,6	50,6	147
4	1,4-Butandioldiacrylat	1,4	50,6	145
5	1,4-Butandioldimethacrylat	0,4	50,5	146
6	Ethylenglykoldimethacrylat	0,4	50,4	148
7	1,4-Divinylbenzol	0,4	50,7	141

2. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der erfindungsgemäßen Papierstreichmassen

[0050] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Papierstreichmassen erfolgte durch Abmischen der in Tabelle 2 angegebenen Komponenten in der dort angegebenen Reihenfolge mittels eines Dissolvers. Der wechselnde Feststoffgehalt der eingesetzten Copolymerisatdispersionen wurde bei der Einsatzmenge berücksichtigt und so bemessen, daß 10 Gew.-Teile Copolymerisat (fest, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Summe der anorganischen Pigmente) in der Formulierung enthalten waren. Mit einer 10 gew.-%igen Lösung von Natriumhydroxid stellte man den pH-Wert der Papierstreichmassen auf 8,5 bis 9 ein. Nachfolgend wurde der Feststoffgehalt der Papierstreichmasse durch Zugabe von entionisiertem Wasser auf 68 Gew.-% eingestellt.

Tabelle 2

Formulierung der erfindungsgemäßen Papierstreichmassen	
Gew.-Teile	Komponente
	Teilmenge des entionisierten Wassers
0,4	des Polynatriumsalzes einer Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 4000 (Polysalz der BASF AG)
0,5	Carboxymethylcellulose
70	feinteilige Kreide
30	feinteiliger Clay
10	Copolymerisat (als Feststoff gerechnet)
	pH-Werteinstellung mit 10 gew.-%iger Lösung von Natriumhydroxid
	Restmenge des entionisierten Wassers zum Einstellen des Feststoffgehaltes auf 68 Gew.-%

EP 1 132 521 A2

3. Allgemeine Vorschrift zur Papierbeschichtung

[0051] Als Rohpapier wurde ein holzfreies Streichrohpapier mit einem Flächengewicht von 70 g/m² verwendet. Der Auftrag der Streichmasse erfolgte beidseitig mit jeweils 10 g/m² (als Feststoff gerechnet) auf einer Laborstreichmaschine (Auftragsverfahren: Walze, Dosierverfahren: Blade).

[0052] Die Papierbahnen wurde mittels einer IR-Trockeneinheit und Lufttrocknung getrocknet (8 IR-Strahler mit je 650 Watt, Durchlaufgeschwindigkeit 30 m/min).

[0053] Aus den beschichteten Papierbahnen wurden 35 cm x 20 cm große Teststreifen geschnitten. Anschließend lagerte man die Teststreifen 17 Stunden bei 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % (DIN 50014-23/50-2). Daran anschließend wurden die Teststreifen mittels des Tisch-Laborkalanders K8/2, der Fa. Kleinewefers, Krefeld, bei einer Temperatur von 25 °C kalandriert. Dabei betrug der Liniendruck zwischen den Walzen 200 kN/cm Papierbreite und die Geschwindigkeit 10 m/min. Der Vorgang wurde viermal wiederholt.

4. Anwendungstechnische Prüfungen

[0054]

a) Bestimmung der Trockenrupffestigkeit mit dem IGT-Probedruckgerät (IGT trocken)

Die Teststreifen wurden mit zunehmender Geschwindigkeit im Offsetverfahren bedruckt. Die maximale Druckgeschwindigkeit betrug 200 cm/s. Der Farbauftrag erfolgte bei einem Liniendruck von 350 N/cm.

Bei der sogenannten Punktauswertung wird, vom ersten Rupfpunkt (also dem ersten Ausriß aus der Papierstreichmasse) ausgehend, der zehnte Rupfpunkt ausgezählt.

Die Trockenrupffestigkeit wird in cm/s, also der beim zehnten Rupfpunkt anliegenden Druckgeschwindigkeit angegeben. Dabei wird die Eignung des Copolymerisats als Bindemittel in Papierstreichmassen umso besser gewertet, je höher diese Druckgeschwindigkeit am zehnten Rupfpunkt ist.

b) Rupffestigkeit bei Mehrfachbedruckung (Offsettest)

Das Bedrucken der Teststreifen wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 1 m/s durchgeführt und erfolgte bei einem Liniendruck von 200 N/cm.

Der Druckvorgang wurde nach 30 Sekunden wiederholt. Als Rupffestigkeit wird die Anzahl von Durchgängen angegeben, bis Rupfen auftritt. Dabei wird die Eignung des Copolymerisats als Bindemittel in Papierstreichmassen umso besser gewertet, je höher die Anzahl von Druckvorgängen bis zum erstem Rupfen ist.

Tabelle 3

Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen				
Beispiel	Monomer C	Menge x [g]	IGT trocken [cm/s]	Offsettest [Anzahl]
Vergleich -		-	53	2
1	1,4-Butandiol diacrylat	0,2	64	3
2	1,4-Butandiol diacrylat	0,4	68	3
3	1,4-Butandiol diacrylat	0,6	74	4
4	1,4-Butandiol diacrylat	1,4	65	3
5	1,4-Butandiol dimethacrylat	0,4	68	3
6	Ethylenglykoldimethacrylat	0,4	62	3
7	1,4-Divinylbenzol	0,4	64	3

[0055] Wie aus der Ergebnistabelle 3 ersichtlich ist, führen bereits kleine Mengen an Monomeren C zu einer deutlichen Verbesserung der Trockenrupffestigkeit sowie der Rupffestigkeit bei Mehrfachbedruckung.

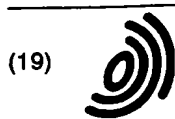
Patentansprüche

1. Papierstreichmasse, enthaltend als Bindemittel ein Copolymerisat, aufgebaut aus

45 bis 74,8 Gew.-%	wenigstens eines Monomeren, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur < 20°C aufweist (Monomere A),
25 bis 54,8 Gew.-%	wenigstens eines Monomeren, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur > 50°C aufweist (Monomere B),
0,001 bis 1,0 Gew.-%	wenigstens eines vernetzend wirkenden Monomeren mit wenigstens zwei nichtkonjugierten Vinylgruppen (Monomere C), und optional
0 bis 10 Gew.-%	wenigstens eines säuregruppenhaltigen Monomeren (Monomere D) sowie
0 bis 10 Gew.-%	wenigstens eines weiteren Monomeren (Monomere E).

2. Papierstreichmasse nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Monomer A ausgewählt ist unter wenigstens einem C₁-bis C₁₀-Alkylacrylat, C₅- bis C₁₀-Alkylmethacrylat, C₅- bis C₁₀-Cycloalkylacrylat und -methacrylat, Ci- bis C₁₀-Dialkylmaleinat und/oder C₁- bis C₁₀-Dialkylfumarat und das Monomer B ausgewählt ist unter wenigstens einem vinylaromatischen Monomeren, einem C₁- bis C₄-Alkylmethacrylat und/oder einem α,β -ungesättigten Carbonsäurenitril oder -dinitril.
3. Papierstreichmasse nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Copolymerisat 0,001 bis 0,5 Gew.-% wenigstens eines Monomeren C in einpolymerisierter Form enthält.
4. Papierstreichmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Copolymerisat 0,001 bis 0,1 Gew.-% wenigstens eines Monomeren C in einpolymerisierter Form enthält.
5. Papierstreichmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Copolymerisat 0,5 bis 5 Gew.-% wenigstens eines Monomeren D in einpolymerisierter Form enthält.
6. Papierstreichmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Copolymerisat aus Teilchen besteht, deren zahlenmittlerer Durchmesser 50 bis 300 nm beträgt.
7. Papierstreichmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Copolymerisat eine Glasübergangstemperatur von -40 bis +50°C aufweist.
8. Papier, beschichtet mit einer Papierstreichmasse gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Verfahren zum Bedrucken von Papier, **dadurch gekennzeichnet, daß** zum Bedrucken Papier gemäß Anspruch 8 eingesetzt wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich um ein Offsetdruck-, Tiefdruck- oder Flexodruckverfahren handelt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 132 521 A3**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
22.01.2003 Patentblatt 2003/04

(51) Int Cl.7: **D21H 19/58**

(43) Veröffentlichungstag A2:
12.09.2001 Patentblatt 2001/37

(21) Anmeldenummer: **01101425.5**

(22) Anmeldetag: **23.01.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Schmidt-Thümmes, Jürgen, Dr.**
67141 Neuhofen (DE)
• **Wirth, Thomas, Dr.**
67251 Freinsheim (DE)
• **Kirsch, Stefan, Dr.**
55262 Heidesheim (DE)

(30) Priorität: **23.02.2000 DE 10008276**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(54) **Papierstreichmassen auf Basis von gering vernetzten Bindemitteln**

(57) Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Papierstreichmassen, welche als Bindemittel ein gering vernetztes Copolymerisat enthalten.

EP 1 132 521 A3

EP 1 132 521 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 1425

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 4 521 494 A (MANI INDER) 4. Juni 1985 (1985-06-04) * Spalte 1 - Spalte 9; Beispiele 2-4 *	1-10	D21H19/58
X	US 5 563 201 A (JOANICOT MATHIEU ET AL) 8. Oktober 1996 (1996-10-08) * Spalte 3, Zeile 41 - Spalte 6, Zeile 4; Beispiel 1 *	1-10	
X	DE 41 33 193 A (BASF AG) 8. April 1993 (1993-04-08) * Seite 4, Zeile 6 - Seite 8, Zeile 28; Beispiel 2; Tabelle 7 *	1,2,8	
X	EP 0 109 463 A (DOW CHEMICAL EUROP ;DOW CHEMICAL RHEINWERK GMBH (DE)) 30. Mai 1984 (1984-05-30) * Seite 3, Zeile 22 - Seite 13, Zeile 27 *	1-5,8-10	
A	DE 196 36 490 A (BASF AG) 12. März 1998 (1998-03-12) * das ganze Dokument *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	DE 44 03 480 A (BASF AG) 10. August 1995 (1995-08-10) * das ganze Dokument *	1-10	D21H
D,A	WO 97 00776 A (BASF AG ;LEUBE HARTMANN F (DE); LAWRENZ DIRK (DE); SCHWARZENBACH E) 9. Januar 1997 (1997-01-09)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 28. November 2002	Prüfer Nestby, K
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPC FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 1425

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-11-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4521494 A	04-06-1985	KEINE	
US 5563201 A	08-10-1996	FR 2675165 A1	16-10-1992
		AT 167909 T	15-07-1998
		BR 9201346 A	01-12-1992
		EP 0509878 A1	21-10-1992
		ES 2121831 T3	16-12-1998
		FI 921674 A	16-10-1992
DE 4133193 A	08-04-1993	DE 4133193 A1	08-04-1993
		BR 9203882 A	27-04-1993
		CA 2079726 A1	08-04-1993
		DE 59202703 D1	03-08-1995
		EP 0536597 A1	14-04-1993
		ES 2073838 T3	16-08-1995
		FI 924521 A	08-04-1993
		JP 3229036 B2	12-11-2001
		JP 5209024 A	20-08-1993
		US 5536779 A	16-07-1996
		US 6080813 A	27-06-2000
		US 5705563 A	06-01-1998
		US 5358998 A	25-10-1994
EP 0109463 A	30-05-1984	EP 0109463 A1	30-05-1984
		AT 22583 T	15-10-1986
		AU 565959 B2	01-10-1987
		AU 2412384 A	18-06-1984
		DE 3273596 D1	06-11-1986
		WO 8402139 A1	07-06-1984
DE 19636490 A	12-03-1998	DE 19636490 A1	12-03-1998
		AU 742547 B2	03-01-2002
		AU 4620997 A	26-03-1998
		BR 9711394 A	17-08-1999
		CN 1233260 A	27-10-1999
		DE 59706111 D1	28-02-2002
		WO 9810001 A1	12-03-1998
		EP 0927208 A1	07-07-1999
		ES 2170418 T3	01-08-2002
		JP 2000517369 T	26-12-2000
		US 6262144 B1	17-07-2001
		US 2002082319 A1	27-06-2002
DE 4403480 A	10-08-1995	DE 4403480 A1	10-08-1995
		AT 168425 T	15-08-1998
		AU 679836 B2	10-07-1997

EPC FORM P0451

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 1425

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-11-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4403480 A		AU 1575595 A	21-08-1995
		CA 2182405 A1	10-08-1995
		CN 1143989 A	26-02-1997
		DE 59502829 D1	20-08-1998
		WO 9521294 A1	10-08-1995
		EP 0742857 A1	20-11-1996
		FI 963069 A	02-08-1996
		JP 9508445 T	26-08-1997
		US 5759347 A	02-06-1998
WO 9700776 A	09-01-1997	DE 19522399 A1	02-01-1997
		AT 173680 T	15-12-1998
		CA 2221479 A1	09-01-1997
		DE 59600880 D1	07-01-1999
		WO 9700776 A1	09-01-1997
		EP 0833752 A1	08-04-1998
		ES 2124100 T3	16-01-1999
		JP 11507999 T	13-07-1999

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82